

### Zusammenfassung.

Die früher beschriebene „Substanz B“ (Smp. 75—76°) wird durch ihren oxydativen Abbau mit KMnO<sub>4</sub> zu Acetylglykolsäure und mit HNO<sub>3</sub> zu Oxalsäure und Essigsäure als 5-Methyl-3-oxo-2,3-dihydrofuran-4-carbonsäure-äthylester (VI) aufgeklärt. Ferner werden die bei der katalytischen Hydrierung und der sauren und alkalischen Hydrolyse erhaltenen Produkte, sowie die UV.-Absorptionsspektren der „Substanz B“ beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt und pharmazeutische Anstalt  
der Universität Basel.

## 138. Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs<sup>1)</sup>

par A. Bruylants, E. Braye et A. Schonne.

(25 III 52)

### I. Introduction.

La théorie de la constitution (ou structure des molécules), issue des travaux de *Kékulé*, de *Butlerow* et de *Wurtz*, a constitué un premier outil d'une puissance remarquable, grâce auquel les organiciens ont été en mesure de réaliser l'œuvre gigantesque de synthèse d'innombrables espèces chimiques.

Dans cette fièvre de travail enthousiaste — que nous décrivent les contemporains — où maîtres et élèves découvraient à chaque pas des réactions nouvelles, c'est-à-dire des voies nouvelles vers des substances nouvelles, on ne se souciait de la cinétique, plus exactement du mécanisme de la réaction, que dans la mesure où cette recherche était susceptible de fournir quelques renseignements sur la structure du produit final.

Pendant que se poursuivait ainsi à une cadence accélérée le défrichement d'étendues toujours plus vastes, un autre groupe de savants, plus modeste quant au nombre, s'attachait à résoudre le problème de l'évolution du système chimique en cours de transformation. Ce problème qui était — et qui reste encore — d'importance majeure pour les succès futurs de la synthèse, présente un double aspect: celui du degré d'avancement de la réaction, exprimé par une constante d'équilibre; et celui de l'évolution du système en fonction du temps, qui se traduit par une constante de vitesse.

<sup>1)</sup> Texte rédigé d'après la conférence donnée à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie, le 24 février 1952 à Fribourg, et publié selon une décision du Comité de rédaction.

La solution académique du problème de l'équilibre chimique, apportée par les thermodynamiciens *Gibbs*, *Helmholtz*, *Nernst* et *van 't Hoff*, devait être confirmée dans l'image de la théorie actuelle de la matière par la mécanique statistique. Cette solution a acquis au cours des deux dernières décades une valeur pratique indéniable grâce à l'accumulation de nombreuses données nécessaires à la détermination des constantes. On dispose maintenant, et surtout dans le domaine des hydrocarbures, d'un faisceau de renseignements quantitatifs suffisants pour pouvoir calculer un grand nombre de constantes d'équilibre de leurs réactions en phase gazeuse.

La solution quantitative du problème de la cinétique est beaucoup moins satisfaisante.

Avec la chimie moderne était née, dès la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, le concept de fonction chimique — ensemble de propriétés caractéristiques — qui permet de prévoir le développement d'une transformation chimique à partir de données élémentaires concernant la composition et la structure. L'existence de cette relation fonction-structure permet le raisonnement par analogie, si cher aux organiciens.

Ceux qui, à la fin du siècle dernier, avaient édifié la théorie de la constitution, n'avaient pas hésité à y incorporer, avec le concept de fonction, le «principe de la substitution» de *Dumas* ou «principe du moindre changement de structure au cours des réactions». Et ces idées font encore partie du bagage classique de tout organicien.

Mis à l'épreuve, le principe de la substitution se montra fécond à l'échelle qualitative: s'il devait résérer des surprises désagréables dans le domaine des transpositions, c'est parce qu'on ne savait pas toujours l'appliquer à bon escient.

Le raisonnement par analogie, lui, n'a qu'un degré d'efficacité limité; son utilisation à plein rendement est réservé à une élite: à ceux qui, blanchis sous le harnais, transforment leur expérience personnelle en un don de sagacité admirable!

L'apparition de la mécanique ondulatoire avait fait naître l'espoir qu'un nouvel instrument entre les mains d'habiles physico-chimistes, tels que *Eitler* et *London*, *Evans*, *Polanyi* et *Eyring*, allait permettre des déterminations «a priori» de la vitesse d'une transformation chimique. En fait, grâce à des hypothèses simplificatrices, on a pu résoudre un certain nombre de ces cas particulièrement simples, tels que la réaction d'un atome sur une molécule biatomique. Mais on s'est rapidement rendu compte de ce que ce n'était là qu'un succès de principe et qu'il n'y a aucun espoir de résoudre le problème pour des espèces chimiques quelque peu complexes.

Aussi l'organicien aux prises avec un problème de synthèse se trouve-t-il dans l'obligation d'avoir recours à des méthodes moins ambitieuses.

Peut-il, en faisant appel à des propriétés physiques des corps, trouver, avant même d'entreprendre la réaction chimique, la réponse à cette question: «Ces réactifs vont-ils donner lieu à la réaction prévue?» En face d'échecs qui le laissent perplexe, parce qu'ils sont en désaccord avec l'analogie, peut-il trouver ailleurs la réponse qui lèvera son incertitude?

Etant donnée la grande diversité des transformations chimiques, on ne peut espérer trouver une méthode qui permette de prévoir l'aptitude réactionnelle dans tous les cas, indistinctement.

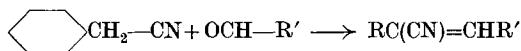
La méthode se révélera d'autant plus intéressante qu'elle sera plus aisée à appliquer et qu'elle permettra de prévoir le comportement d'un réactif dans des conditions plus variées.

C'est dans le but de contribuer à résoudre ce problème que nous avons étudié les possibilités d'une détection préalable de la réactivité par la méthode spectrographique dans le cas d'une réaction importante: celle du méthylène actif avec les aldéhydes.

Ce sont les nitriles du type  $R-\text{CH}_2-\text{CN}$ , produits de substitution nitrés et méthylés du nitrile phénylacétique, qui ont été choisis.

Les nitriles, en effet, sont un objet traditionnel des recherches du Laboratoire de Chimie Générale de Louvain depuis *L. Henry* et surtout depuis *P. Bruylants*.

Le nitrile phénylacétique se prête à la condensation avec les aldéhydes suivant l'équation globale:



qui constitue la réaction-clé de la synthèse des colorants cyano-styriliques et cyano-stilbéniques.

Les produits de départ sont le nitrile phénylacétique III et un certain nombre de ses produits de substitution méthylés et nitrés IV à XI (cf. Tableau 1).

Le nitrile malonique (I) et l'acide cyanacétique (II) sont utilisés à titre de termes comparatifs.

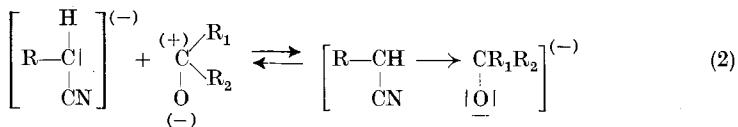
## *II. Mécanisme de la réaction.*

La réaction de condensation d'un nitrile avec un aldéhyde (ou plus généralement avec un composé carbylonique) se déroule suivant un processus ionique qui peut être schématisé comme suit:

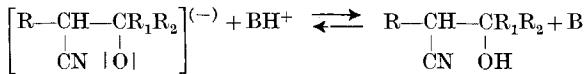
— dans une première étape, étape d'activation du réactif, une fraction des protons issus du groupe cyano-méthylène est transférée sur une base B (accepteur de proton); il en résulte la formation d'un ion carbéniate (carbanion):



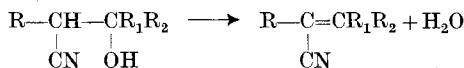
— la réaction se poursuit alors suite à une collision effective entre l'ion et la fonction carbonylique (fonction polarisée,  $\mu_{c=0} \simeq 2,5$  à 3,0 D):



— ultérieurement l'acide  $\text{BH}^+$ , formé dans la première étape, se régénère en engendrant une cyanhydrine:



— enfin la cyanhydrine subit la déshydratation en nitrile éthyénique:



Un tel mécanisme est analogue à celui de la condensation aldolique, en présence des bases.

L'équation (1) laisse prévoir que la formation d'un ion carbéniate est liée non seulement à l'activité d'un groupe cyano-méthylène, et par voie de conséquence à la structure du nitrile, mais aussi à la force de la base qui joue le rôle d'agent de condensation.

L'équation (2) met en relief l'importance qu'il faut attribuer au caractère même du groupe carbonylique qu'on oppose au nitrile. Il semble bien que l'élucidation de ce point doive être trouvée dans la polarisation du groupe  $\mu_{c=0}$ .

La première réaction, qui constitue une étape indispensable, postule l'ionisation du nitrile; or on peut prévoir qu'une telle ionisation doit s'accompagner d'un effet hyperchrome et (ou) bathochrome. Il suit de là qu'une étude spectroscopique du nitrile envisagé, étendue au domaine ultra-violet, est susceptible de fournir des renseignements précieux: les résultats de cette étude permettront en principe de prévoir l'aptitude réactionnelle.

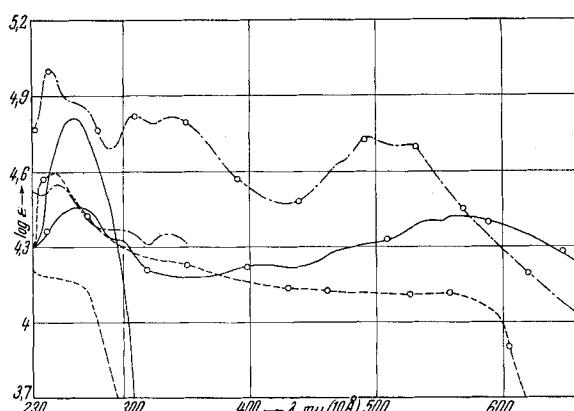
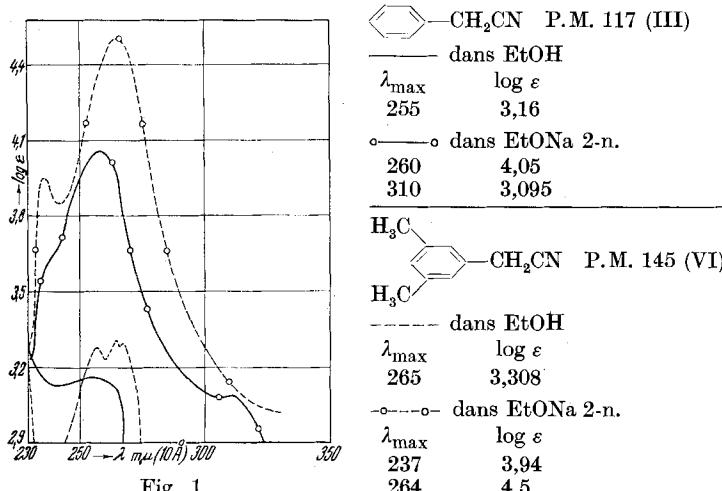
### *III. Etude spectrographique des nitriles<sup>1)</sup>.*

Les données expérimentales obtenues dans cette étude sont reproduites sous forme de courbes  $\log \epsilon = f(\lambda)$  dans les figures 1, 2 et 3.

En examinant ces courbes, on constate que les spectres des nitriles III à XI en solution alcoolique neutre ont à peu près la même allure, un maximum se localise dans l'UV. proche vers 260 m $\mu$ . Pour

<sup>1)</sup> Les mesures ont été réalisées au moyen d'un spectrophotomètre UNICAM.

les nitriles dinitrés VIII et XI, le spectre, d'allure générale identique aux précédents, accuse en outre un maximum peu intense vers  $340 \text{ m}\mu$ .



<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1C#Cc2ccccc2</chem> P.M. 162 (IV)		<chem>CC(C)c1ccccc1C#Cc2ccccc2[N+](=O)[O-]</chem> P.M. 190 (VII)		<chem>C(C)c1ccccc1C#Cc2ccccc2[N+](=O)[O-]C(=O)c3ccccc3</chem> P.M. 235 (VIII)	
— dans EtOH	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$	—— dans EtOH	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$	—— dans EtOH	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$
262 4,815		250 4,17		250 4,55	
○—○ dans EtONa 2-n.	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$	○—○ dans EtONa 2-n.	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$	○—○ dans EtONa 2-n.	$\lambda_{\max}$ log $\epsilon$
265 4,45		245 4,595		240 5	
560 4,413		520 4,125		310 4,82	
				340 4,82	
				490 4,72	

L'allure de ces spectres n'est pas essentiellement différente de celle du benzène, de ses homologues et de leurs dérivés nitrés. Ainsi, en passant du nitrile III au nitrile IV, n'observe-t-on pas, en ce qui concerne le maximum de  $260 \text{ m}\mu$ , un effet bathochrome, mais uniquement un effet hyperchrome ( $\Delta \log \epsilon = 1,66$ ). De même en passant du benzène au nitrobenzène, l'intensité d'absorption seule varie et devient 40 fois plus grande.

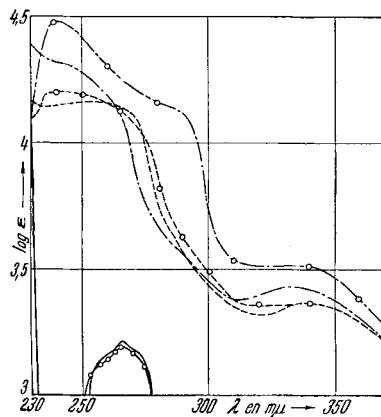


Fig. 3.

<chem>CC(C)(C)c1ccccc1CC#N</chem>	(IX)	<chem>CC(C)(C)c1cc(O=[N+]([O-])=O)cc(C#N)cc1</chem>	(X)	<chem>CC(C)(C)c1cc(O=[N+]([O-])=O)cc(CC#N)c1</chem>	(XI)
— dans EtOH		— dans EtOH		— — — dans EtOH	
$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$
265 mμ	3,211	250	4,15	335	3,43
		335	3,3		
○—○ dans EtONa 2-n.		○—○—○ dans EtONa 2-n.		○—○—○—○ dans EtONa 1,8-n.	
$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$
265	3,192	240	4,2	335	3,51
		335	3,3		

Relevons également que les nitriles VII et X ne présentent pas d'effet bathochrome par rapport au nitro-mésitylène.

On en conclut que le groupe cyano-méthylène ne subit qu'une conjugaison négligeable avec le noyau benzénique.

Lorsqu'on passe du nitrile IV au nitrile VII, dont le groupe nitré est enclavé entre deux radicaux méthyles, on observe un effet hypochrome assez marqué ( $\Delta \log \epsilon_{IV-VII} = 0,65$ ). Cet effet est normal: la molécule VII est affectée d'un défaut de coplanéité, le groupe nitré qu'elle renferme se trouve en dehors du plan de la chaîne principale.

En étudiant ensuite les spectres des nitriles en milieu alcalin, on constate que la bande de  $260 \text{ m}\mu$  devient plus intense (III, VI), et pour les nitriles nitrés IV, VII, VIII l'effet hyperchrome est accompagné d'un effet bathochrome.

Le nitrile V, lui, ne se prête pas à une mesure en milieu alcalin, les solutions fraîchement préparées se décomposent rapidement: le carbéniate obtenu est donc instable; en revanche, l'action exercée par l'alcalinité du milieu sur l'ensemble du spectre des nitriles IX, X, XI est beaucoup moins marquée; dans le cas de IX, les deux  $\lambda_{\text{max}}$  265 m $\mu$  se superposent aussi exactement que possible; il en est de même pour le nitrile X en ce qui concerne le  $\lambda_{\text{max}}$  335, tandis que pour XI l'effet hyperchrome sur le  $\lambda_{\text{max}}$  335 ( $\Delta \log \epsilon = 0,08$ ) reste faible.

On peut conclure de ces résultats spectrographiques:

1<sup>o</sup> que les nitriles III, IV, V, VI, VII, VIII subissent une ionisation avancée en présence d'acétoate sodique;

2<sup>o</sup> que les nitriles IX, X, XI ne forment pratiquement pas (IX) ou peu (X, XI) d'ions carbéniates dans le même milieu.

Les constatations expérimentales concernant l'effet de l'alcalinité du milieu peuvent aisément s'interpréter par les théories en usage.

On sait en effet que la transformation d'un édifice neutre en ion carbéniate doit s'accompagner d'un double effet bathochrome et hyperchrome. Dans le nitrile p-nitro-phénylacétique, par exemple, la résonance est peu accentuée en milieu neutre, tandis que dans le carbéniate correspondant la conjugaison possible du reste de la molécule avec le groupe cyano-méthylène allonge la chaîne de résonance; il suit de là que la dégénérescence de structure s'accentue, d'autant plus que les deux porteurs de charge (NO<sub>2</sub> et CN) sont à peu près équivalents.

La désactivation du groupe cyano-méthylène dans les nitriles IX, X, XI doit être attribuée à l'action par hyper-conjugaison des trois radicaux méthyles; cette action atteint son maximum dans IX, tandis que dans X et XI elle se trouve contrebalancée, mais dans une faible mesure seulement, par le ou les substituants NO<sub>2</sub>, d'ailleurs défavorablement placés.

Les effets bathochrome et hyperchrome provoqués par la transformation des nitriles en leurs ions peuvent être considérés comme une mesure de la différence d'énergie de résonance entre la molécule neutre et le carbéniate correspondant. Plus ces effets sont intenses, plus l'équilibre (1) doit être déplacé vers la droite.

Or si on attribue à chacun des nitriles III, IV... une constante d'équilibre K<sub>III</sub>, K<sub>IV</sub>..., relative à l'équation I, on peut les classer par ordre d'acidité croissante:

$$K_{\text{IV}} > K_{\text{VIII}} > K_{\text{VII}} > K_{\text{VI}} \approx K_{\text{III}} \gg K_{\text{V}} \gg K_{\text{XI}} \gg K_{\text{X}} > K_{\text{IX}}$$

D'autres constatations du même ordre, relatives cette fois à l'agent de condensation, peuvent également être faites.

Ainsi le nitrile phénylacétique IV se colore en bleu ( $\lambda_{\text{max}}$  560) sous l'action de la pipéridine (comme ci-dessus en présence de EtONa);

tandis qu'en présence d'une quantité équivalente de pyridine il ne subit pas de modification spectrale, ni dans le visible ni dans l'ultra-violet proche. Le fait que la pyridine se révèle inactive là où la pipéridine est opérante est en accord avec le caractère basique atténué de la première vis-à-vis de la seconde. La méthode spectrographique nous permet donc de rechercher aussi dans chaque cas particulier la base la mieux appropriée.

#### *IV. Résultats expérimentaux des condensations.*

Les réactions de condensation avec les aldéhydes benzoïque (A) et diméthylamino-benzoïque (B) s'effectuent à température aussi basse que possible, de façon à éviter les chutes de rendement par suite de résinifications. Cette indication ne saurait être minimisée, surtout lorsqu'on travaille avec des nitriles nitrés dont le pouvoir oxydant n'est pas négligeable.

On s'est efforcé, quoique la chose soit parfois difficile, de réaliser d'une condensation à l'autre des conditions aussi comparables que possible, de façon à pouvoir discuter les résultats obtenus.

Les agents de condensation utilisés sont des bases qui doivent favoriser l'ionisation du nitrile. Ce sont principalement la pyridine, la pipéridine, l'éthylate sodique, le triphényleméthyl-sodium et l'amidure de sodium.

Enfin, les produits de condensation dérivés styriliques ou cyano-stilbéniques sont soumis aux opérations classiques de purification (cristallisation, chromatographie et sublimation) et d'analyses élémentaire et fonctionnelle<sup>1)</sup>.

Dans le tableau I ont été rassemblés les résultats concernant des essais de condensation réalisés sur les onze nitriles dans des conditions standard: température environ 20 ou 50°, réactifs (nitriles et aldéhydes) en concentration équivalente, dissous dans l'alcool absolu, agent de condensation éthylate sodique. On y a indiqué, en outre, le rendement en produit de condensation isolé et analysé, ainsi que le F. de ce dernier.

Si l'on adopte comme une mesure relative de l'aptitude réactionnelle du groupe cyano-méthylène le rendement du produit de condensation en fonction du temps, les observations précédentes peuvent être commentées comme suit:

1<sup>o</sup> Par rapport au nitrile cyano-acétique (ou malonique) I, qui est le plus actif, la substitution du radical CN par le groupe COOH (II) et par le noyau phényle tel quel (III) ou substitué (IV à IX) provoque une désactivation qui peut aller jusqu'à la perte totale du caractère initial (VIII à XI); on est en présence ici de deux séries de nitriles: la première contient des individus (I à VII) très réactionnels pour lesquels, mis à part V, le rendement est élevé; la seconde est formée de corps (VIII à XI) dépourvus de réactivité.

2<sup>o</sup> Dans la première série, on retrouve, à une exception près (VIII), une coïncidence remarquable avec l'activité déterminée par voie spectrographique.

3<sup>o</sup> Dans la seconde série, on constate que l'implantation de trois groupes méthyles (o, o' et p) sur le noyau désactive totalement le groupe cyano-méthylène et que l'introduction du groupe NO<sub>2</sub>, dans

<sup>1)</sup> Ces descriptions doivent faire l'objet d'une publication ultérieure.

des conditions défavorables d'ailleurs (défaut de coplanéité et position méta) ne redresse pas cette situation; et ces résultats sont en accord avec les données spectrographiques, qui prévoyaient une ionisation faible ou nulle.

Tableau I.

*Influence de la structure du nitrile.*

- A.  $R-\text{CH}_2-\text{CN} + \text{OCHC}_6\text{H}_5 \rightarrow R-\text{C}(\text{CN})=\text{CHC}_6\text{H}_5$  (X) +  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 B.  $R-\text{CH}_2\text{CN} + \text{OCHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{ p.} \rightarrow R-\text{C}(\text{CN})=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Y) +  $\text{H}_2\text{O}$ .

Solvant: EtOH; Agt. de condensation: EtONa 1/10 éq.

Les corps marqués \* ne sont pas décrits à ce jour.

	nitriles	A				B			
		T °C	t	Rdt %	X. F. °C	T °C	t	Rdt %	Y. F. °C
I	CN—CH <sub>2</sub> —CN	50	5'	90	87	50	1'	95	179
II	HOOC—CH <sub>2</sub> —CN	50	10'	80	179-180	50	5'	80	{cis 110* trans 214
III	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CN	50	5'	80	86	50	5'	85	136
IV	p-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub> —CN	50	5'	90	175-176	50	5'	95	245
V	m-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>2</sub> —CN*	20	12 h	30	165-166*	20	12 h	40	193-194*
VI		80	5'	80	92-93*	80	5'	80	129-130*
VII		20	12 h	90	{cis 112* trans 131*	20	12 h	90	184-185*
VIII		20	12 h	0		20	12 h	0	—
IX		20	12 h	0	on récu- père le nitrile mis en œuvre	20	12 h	0	—
X		20	12 h	0					
XI		20	12 h	0					

Le comportement des nitriles IX, X et XI, qui ont résisté à toutes les tentatives de condensation, doit être considéré comme normal; ces réactifs, en effet, ne fournissent pas l'ion carbéniate indispensable.

4<sup>o</sup> Le cas du nitrile VIII constitue cependant une exception intéressante qui mérite une discussion plus détaillée.

Le nitrile diméthyl-3,5-dinitro-2,4-phénylacétique (VIII) fournit un carbéniate et cependant il ne se condense pas. La cause de l'échec est donc essentiellement différente de celle qui opère dans le cas des nitriles IX, X et XI. On devra admettre en l'occurrence qu'une collision effective entre la fonction carboylique et l'*ion carbéniate* n'est pas réalisable, par suite d'un empêchement stérique. En d'autres mots, on ne va pas au delà de l'étape (1) de la réaction.

Les comparaisons suivantes, établies avec les données de la littérature, sont très suggestives à cet égard : elles révèlent l'existence de cas analogues.

Tableau II.

Réactions avec les aldéhydes benzoïque (A) et p-diméthylamino-benzoïque (B), en présence de pipéridine.

	Groupes méthyles actifs				Groupes cyano-méthylènes actifs		
XII		+ A	83%	XVI		+ B	70%
		+ B	90%				
XIII		+ A	33%		—		
		+ B	55%				
XIV		+ A	0%	VIII		+ A	0%
		+ B					
XV		+ A	0%		—		

Les dinitro-toluènes XII et XIII donnent lieu à la réaction attendue. Leur comportement éclaire, par analogie, celui du nitrile VIII, si différent de l'homologue inférieur XVI.

Le nitrile VIII, et sans doute aussi le xylène et le mésitylène nitrés, présentent donc un cas remarquable «d'inversion d'aptitude réactionnelle» par rapport à sa constante d'acidité K<sub>VIII</sub>, définie plus haut.

Le tableau III rapporte quelques résultats concernant l'influence de la nature de l'agent de condensation et qui illustrent l'importance qu'il faut lui attribuer.

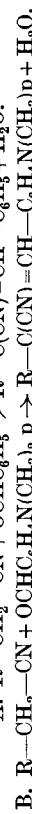
<sup>1)</sup> Chardonnens et al., cfr. Heinrich, «Sur l'aptitude réactionnelle du groupe méthyle», Thèse, Fribourg 1942.

<sup>2)</sup> Borsche, A. **386**, 351 (1912).

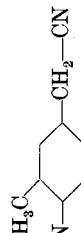
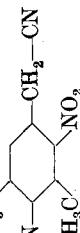
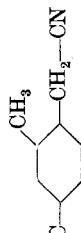
<sup>3)</sup> Merckx, Bl. Soc. chim. Belg. **58**, 468 (1949).

Tableau III.

Influence de la nature de l'agent de condensation.



Solvant: S; Agent de condensation: C.

	Nitrile	T °C	A			B			Rdt. %
			t	S	C	Rdt. %	T °C	t	
II	HOOC-CH <sub>2</sub> -CN	20 50	5 j. 10'	Pyr. EtOH	Pyr. EtONa	90 80	115 50	15 h 5'	Pyr. EtOH
IV	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CN, 1/50 éq. de l'agent de condensation, C	20 20 20	12 h 12 h 12 h	EtOH EtOH EtOH	EtONa Pip. Pyr.	— — 0	— — —	— — —	Py. EtONa
VII		—	—	—	—	—	20	12 h 25 h	EtOH EtOH Pyr.
VIII		20 80 170	12 h 25 h 24 h	EtOH EtOH Pip.	KOH Pyr. Pip.	0 0 0	20 80 170	12 h 25 h 24 h	EtOH EtONa Pip.
IX		250 250 36 36	4 h 24 h 18 h 18 h	Pyr. Pip. Et <sub>2</sub> O Et <sub>2</sub> O	Pip. NaNH <sub>2</sub> (Ph) <sub>3</sub> CNa	0 0 36 0	250 80 10 h 36	24 h 10 h 28 h	Pyr. EtONa Et <sub>2</sub> O NaNH <sub>2</sub>

Ainsi pour faire réagir le nitrile II, le mode opératoire classique préconise l'emploi de pyridine; dans ces conditions, il faut, suivant la température atteinte, de 15 h (115°) à 5 jours (20°) pour réaliser la condensation: or un résultat tout aussi satisfaisant peut être obtenu en moins d'un quart d'heure en remplaçant la pyridine par l'alcoolate de sodium.

Les essais effectués avec le nitrile IV ont été réalisés dans des conditions aussi comparables que possible; ils confirment les résultats spectroscopiques obtenus et montrent qu'il est nécessaire d'approprier l'agent de condensation au nitrile utilisé, même si le méthylène est réputé actif.

Le cas du nitrile VII doit être relevé; il permet d'insister une fois de plus sur l'importance de l'agent de condensation. Si celui-ci est trop faible, la réaction est lente, mais en élevant alors la température dans le but de l'activer, les réactifs subissent des transformations secondaires, se résinifient et le rendement en produit de condensation tombe irrémédiablement à zéro.

Enfin, on peut voir que les nitriles VIII et IX sont inactifs, quel que soit l'agent de condensation utilisé, fût-il, comme l'amidure de sodium ou le triphénylméthyl-sodium, parmi les plus actifs qu'on connaisse.

#### *IV. Conclusions.*

Les résultats qui viennent d'être exposés montrent qu'il est possible de déterminer «*a priori*» la réactivité du groupe cyano-méthylène sans devoir recourir à une réaction chimique analogue ou lointaine.

Il est évident que la méthode ne se trouve pas limitée au type de réaction envisagé et on peut escompter qu'elle sera valable dans des cas bien plus nombreux. En effet, elle doit en principe s'appliquer chaque fois qu'une ionisation d'un des réactifs — accompagnée d'une modification spectrale — constitue l'étape déterminante du mécanisme de la réaction. L'ion en question peut être positif ou négatif. La méthode reste même valable quand l'étape principale est une dissociation en radicaux colorés, d'une durée de vie suffisante, tels ceux dérivés du triphényl-méthane.

Si l'on voulait couvrir un domaine plus vaste encore, il faudrait recourir à d'autres méthodes.

Ainsi le problème de la réactivité du groupe carbonylique dans sa réaction avec les méthylènes actifs serait peut-être résolu par la connaissance de leur moment dipolaire. Des mesures de conductivité sont susceptibles de compléter les données de la spectroscopie ou de fournir des renseignements dans un domaine (celui des ions non colorés) qui échappe nécessairement à ces investigations.

Ajoutons que pour appliquer une méthode quelle qu'elle soit, il est indispensable, si pas de connaître le type de réaction, du moins d'avoir des présomptions quant à son mécanisme.

L'un des auteurs (*A. Br.*) remercie vivement le professeur *Louis Chardonnens* et le Comité de la Société Suisse de Chimie de lui avoir fait l'honneur de l'inviter à présenter ces travaux devant l'Assemblée Générale de la Société. Il a été très sensible à la bienveillance avec laquelle ses confrères, les Chimistes suisses, ont bien voulu suivre son exposé.

Les auteurs remercient aussi le *Fonds National (belge) de la Recherche Scientifique* qui a accordé son appui financier au laboratoire.

#### SUMMARY.

The authors describe a spectrographic method which enables them to predict the reactivity towards aldehydes of a cyano-methylenic group in presence of a base acting as a catalyst.

It chiefly consists in measuring the absorption spectra of a nitrile in neutral and alkaline solutions. If there is a shift in the latter with respect to the former to higher values of wave lengths (bathochromic effect) or to lower values of transmission (hyperchromic effect), or if both effects appear together, then one may conclude that the nitrile undergoes an ionization in an alkaline medium and will react in that medium with a suitable carbonyl compound. If both spectra are the same or lie very near each other, we may assert that the nitrile is not ionized and cannot react with an aldehyde.

The principle of the method is first discussed according to the most probable mechanism of reaction; its validity is then checked on nine nitriles in their reaction with benzaldehyde and dimethylamino-benzaldehyde.

It is the opinion of the authors that this method is general and very convenient to detect the reactivity of both methyl and methylenic groups in their ionic reactions.

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie générale.

### 139. Über Fuerstiachinon.

1. Mitteilung<sup>1)</sup>

von P. Karrer und C. H. Eugster.

(26. III. 52.)

*Fuerstia africana T. C. E. Fries* ist eine Labiate, welche 1929 von *Thore Fries* genauer untersucht und aus botanischen Gründen als neues Genus erkannt worden ist, während sie früher *Orthosiphon-*

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung: *P. Karrer & C. H. Eugster*, Zeitschr. f. Naturforschung **6b**, 276 (1951).